

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-101319

(43)Date of publication of application : 19.04.1989

(51)Int.Cl.

C08F299/08

A61L 27/00

(21)Application number : 62-258660

(71)Applicant : MENIKON:KK

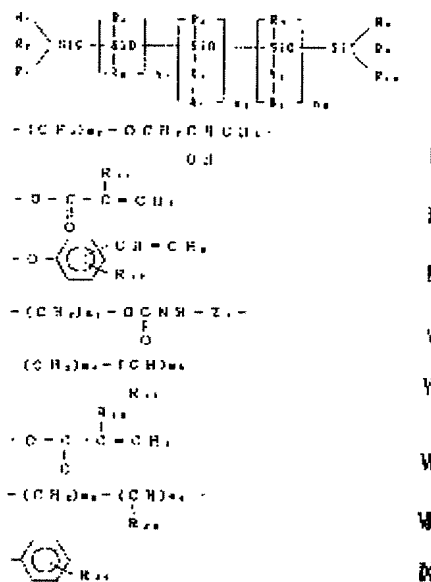
(22)Date of filing : 14.10.1987

(72)Inventor : YOSHIKAWA TOSHIJI
SUGIURA SHOZO**(54) ULTRAVIOLET RAY CURING ADHESIVE, METHOD FOR BONDING HYDROUS MATERIAL FOR OPHTHALMIC LENS TO SUPPORT THEREOF USING SAID ADHESIVE AND PRODUCTION OF HYDROUS OPHTHALMIC LENS**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled adhesive, containing a photo-setting silicone oil and photopolymerization initiator, etc., and useful for bonding ophthalmic lenses to supports without affecting specifications of lenses, lens surfaces and hydrous lens materials and instantaneously curing and bonding.

CONSTITUTION: The aimed adhesive containing (A) a photo-setting silicone oil (preferably expressed by formula I [R_1, R_2, R_3 are alkyl; $40 \leq n_1 + n_2 + n_3 \leq 1,500$; $0.04 \leq n_2 / (n_1 + n_2 + n_3) \leq 0.6$; $0.002 \leq n_3 / (n_1 + n_2 + n_3) \leq 0.2$; A1 is formula III or IV (R_{11} and R_{12} are H or CH_3), etc., when X1 is $-(CH_2)_{m_1}-$ or formula II (m_1 and m_2 are 3W10); A1 is formula VII (R_{18} is H or CH_3), etc., when X1 is formula V (Z_1 is formula VI; m_3 is 3W10); Y1 is formula VIII (m_8 is 1W8; m_9 is 0W3; R_{20} is H or CH_3); B1 is formula IX (R_{29} is H or CH_3)] and (B) a photoinitiator and, as necessary, (C) a photosensitizer.



⑫ 公開特許公報(A)

平1-101319

⑥ Int. Cl.⁴C 08 F 299/08
A 61 L 27/00

識別記号

MR Y

庁内整理番号

7445-4J
D-6779-4C

⑬ 公開 平成1年(1989)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全21頁)

⑭ 発明の名称 紫外線硬化性接着剤及びそれを用いた含水性眼用レンズ材料とその支持体の接着方法並びに含水性眼用レンズの製造方法

⑯ 特 願 昭62-258660

⑰ 出 願 昭62(1987)10月14日

⑱ 発 明 者 吉 川 利 治 愛知県名古屋市西区枇杷島3丁目12番7号 株式会社メニコン研究所内

⑲ 発 明 者 杉 浦 省 三 岐阜県関市新迫間3番地 株式会社メニコン関工場内

⑳ 出 願 人 株式会社メニコン 愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

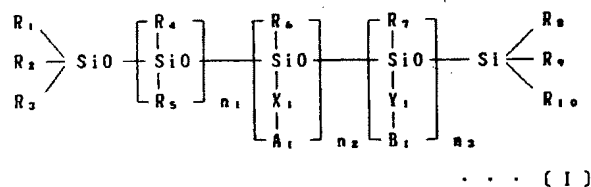
1. 発明の名称

紫外線硬化性接着剤及びそれを用いた含水性眼用レンズ材料とその支持体の接着方法並びに含水性眼用レンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 光硬化性シリコン・オイルと光開始剤とを含み、更に必要に応じて光増感剤を含むことを特徴とする紫外線硬化性接着剤。

(2) 前記光硬化性シリコン・オイルが、下記構造式(I)を有するものである特許請求の範囲第1項記載の紫外線硬化性接着剤。



但し、上式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ同一若しくは異なるアルキル基であり；

n_1 、 n_2 及び n_3 はそれぞれ正の整数であって、次式：

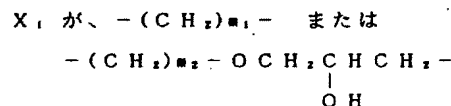
$$40 \leq n_1 + n_2 + n_3 \leq 1500$$

$$0.04 \leq \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.6$$

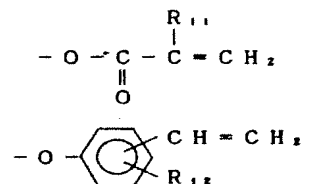
$$0.002 \leq \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.2$$

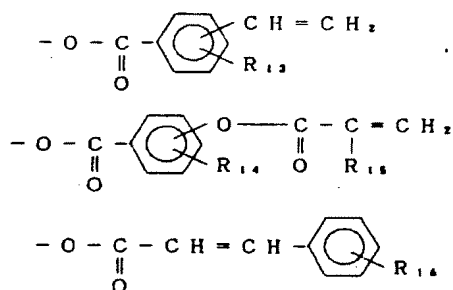
を満足するものであり；

X_1 、 A_1 に関して、



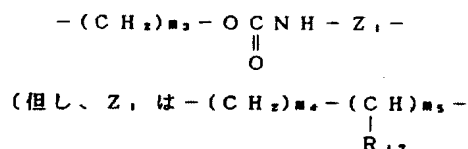
(但し、 m_1 、 $m_2 = 3 \sim 10$ の整数)であるとき、 A_1 は、





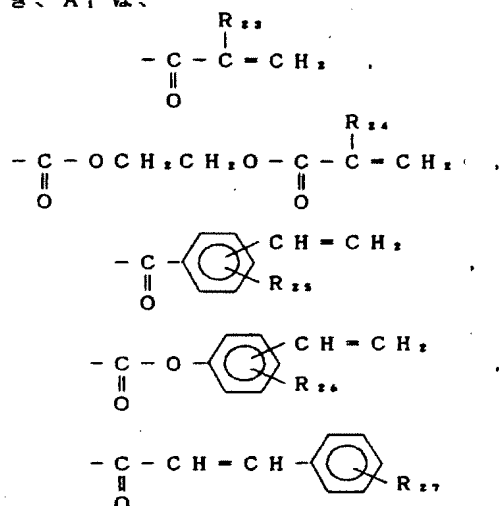
(但し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、及び R_{16} は、それぞれ、Hまたは CH_3 である)のうちの何れかの基であり、また、

X_1 が、



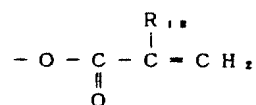
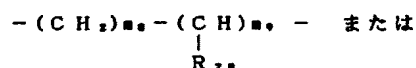
であり、 m_3 は3~10の整数である(ここで、 $m_4=2$ または3、 $m_5=0$ または1、 $R_{17}=H$ または CH_3)のとき、 A_1 は、

CH_3 である)の何れかの基である)であると
き、 A_1 は、

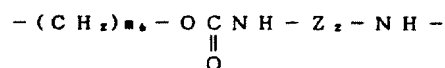


(但し、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、及び R_{27} は、それぞれ、Hまたは CH_3 である)の何れかの基であり；

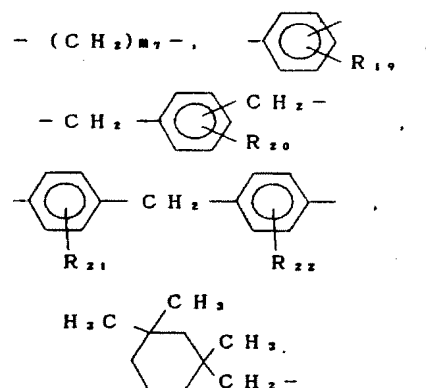
Y_1 は、



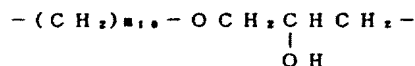
(但し、 $R_{18}=H$ または CH_3)であり、更に、 X_1 が、



(但し、 m_8 は3~10の整数であり、 Z_2 は、

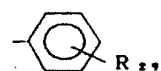


(ここで、 m_7 は2~10の整数であり、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ、Hまたは



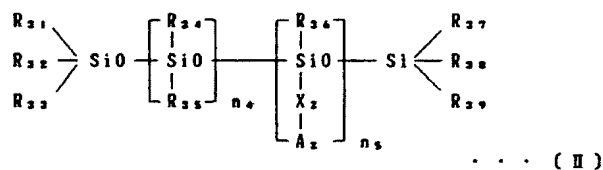
(但し、 $m_9=1\sim 8$ の整数、 $m_7=0\sim 3$ の整数、 $m_{10}=3\sim 10$ の整数、 $R_{28}=H$ または CH_3)で示される基であり；

B_1 は、次式：



(但し、 R_{29} は、Hまたは CH_3 である)にて示される基である。

(3) 接着性コントロール成分として、下記構造式(II)にて示される化合物を、更に含んでいる特許請求の範囲第2項記載の紫外線硬化性接着剤。



但し、上式中、 $R_{31}\sim R_{39}$ は、それぞれ同一若しくは異なるアルキル基であり；

n_4 及び n_5 は、それぞれ正の整数であって、
次式：

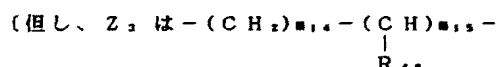
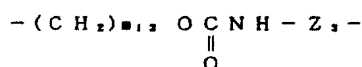
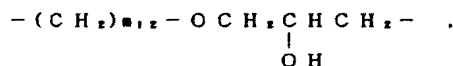
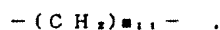
$$40 \leq n_4 + n_5 \leq 1500$$

$$0.002 \leq \frac{n_5}{n_4 + n_5} \leq 0.2$$

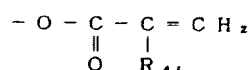
を満足するものであり；

X_2 、 A_2 に関して、

X_2 が、

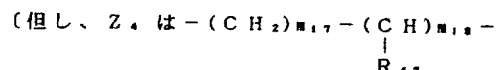
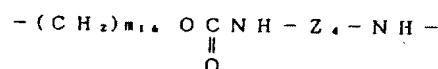


であり、 m_{11} 、 m_{12} 、及び m_{13} は、それぞれ 3～10 の整数である（ここで、 $m_{14}=2$ または 3、 $m_{15}=0$ または 1、 $R_{40}=H$ または CH_3 ）の何れかの基であるとき、 A_2 は、

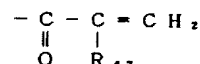


（但し、 $R_{41}=H$ または CH_3 ）であり、

X_2 が、



であり、 m_{16} は 3～10 の整数である（ここで、 $m_{17}=2$ または 3、 $m_{18}=0$ または 1、 $R_{42}=H$ または CH_3 ）であるとき、 A_2 は、



（但し、 $R_{43}=H$ または CH_3 ）である。

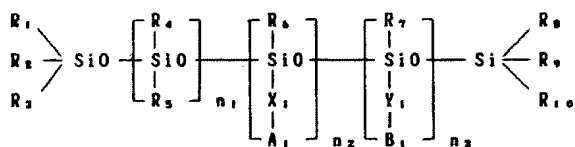
(4) 前記構造式(Ⅱ)にて示される化合物が、前記構造式(Ⅰ)にて示されるシリコン・オイルとの合計量において、80重量%までの割合において含有されている特許請求の範囲第3項記載の紫外線硬化性接着剤。

(5) 貯蔵安定剤、充填剤及びその他の接着剤用添

加剤を、必要に応じて含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項の何れかに記載の紫外線硬化性接着剤。

(6) 含水性眼用レンズ材料に対して切削、研磨などの加工或いは必要な処理などを施すために、かかる眼用レンズ材料を所定の支持体に接着せしめるに際して、光硬化性シリコン・オイルと光開始剤とを含み、更に必要に応じて光増感剤を含んでなる紫外線硬化性接着剤を用いて、前記眼用レンズ材料を前記支持体に接着させることを特徴とする含水性眼用レンズ材料とその支持体の接着方法。

(7) 前記光硬化性シリコン・オイルが、下記構造式(Ⅰ)を有するものである特許請求の範囲第6項記載の接着方法。



... (Ⅰ)

但し、上式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ同一若しくは異なるアルキル基であり；

n_1 、 n_2 及び n_3 はそれぞれ正の整数であって、次式：

$$40 \leq n_1 + n_2 + n_3 \leq 1500$$

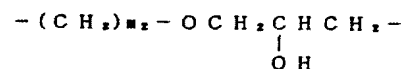
$$0.04 \leq \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.6$$

$$0.002 \leq \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.2$$

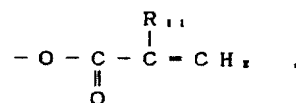
を満足するものであり；

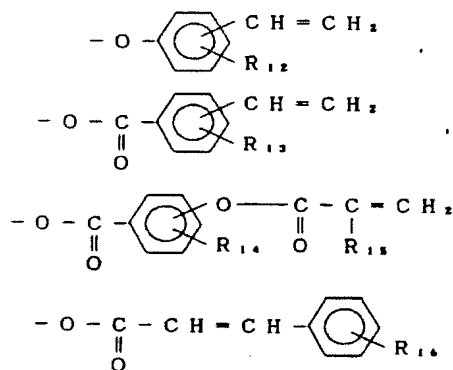
X_1 、 A_1 に関して、

X_1 が、 $-(CH_2)_{m_1}-$ または



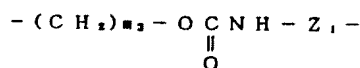
（但し、 m_1 、 $m_2=3 \sim 10$ の整数）であるとき、 A_1 は、





(但し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、及び
 R_{16} は、それぞれ、Hまたは CH_3 である)の
 うちの何れかの基であり、また、

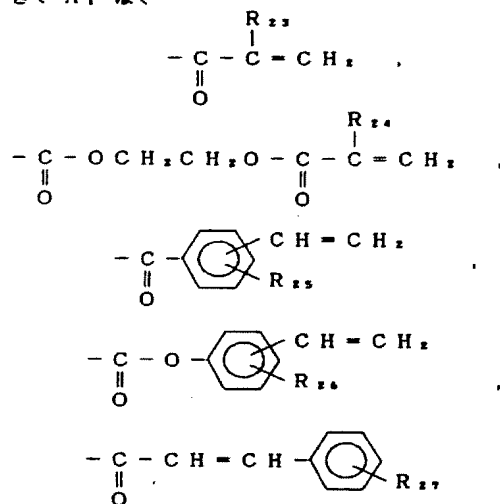
X_1 が、



(但し、 Z_1 は $-(\text{CH}_2)_{m_4}-\text{C}(\text{R}_{17})_3-$

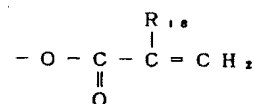
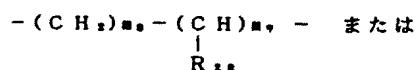
であり、 m_2 は 3~10 の整数である (ここで、
 $m_4 = 2$ または 3、 $m_5 = 0$ または 1、 $R_{17} =$
 H または CH_3)) のとき、 A_1 は、

CH_3 である) の何れかの基である) であると
 き、 A_1 は、

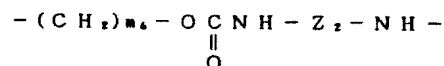


(但し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、及び R_{27} は、
 それぞれ、H または CH_3 である) の何れかの
 基であり、

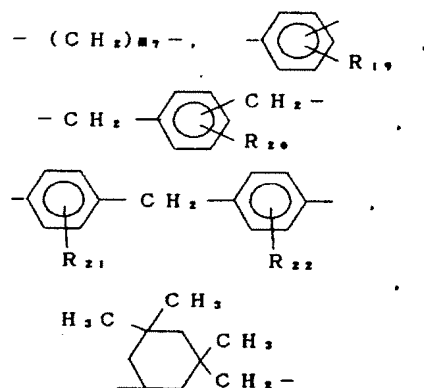
Y_1 は、



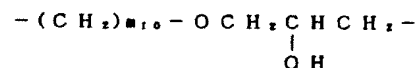
(但し、 $R_{18} = \text{H}$ または CH_3) であり、更に、
 X_1 が、



(但し、 m_6 は 3~10 の整数であり、 Z_2 は、



(ここで、 m_7 は 2~10 の整数であり、 R_{19} 、
 R_{20} 、 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ、H または



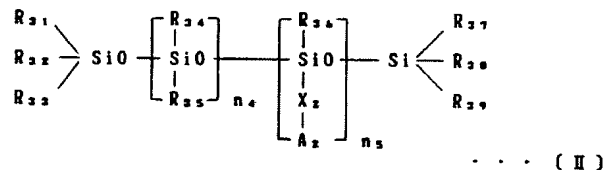
(但し、 $m_8 = 1 \sim 8$ の整数、 $m_9 = 0 \sim 3$ の
 整数、 $m_{10} = 3 \sim 10$ の整数、 $R_{23} = \text{H}$ または
 CH_3) で示される基であり、

B_1 は、次式：



(但し、 R_{29} は、H または CH_3 である) にて
 示される基である。

(6) 接着性コントロール成分として、下記構造式
 (II) にて示される化合物を、更に含んでいる
 特許請求の範囲第 6 項記載の接着方法。



但し、上式中、 $R_{31} \sim R_{39}$ は、それぞれ同一
 若しくは異なるアルキル基であり、

n_4 及び n_5 は、それぞれ正の整数であって、

次式:

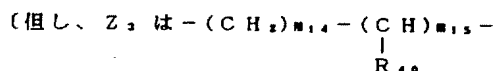
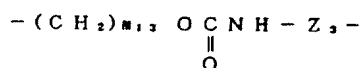
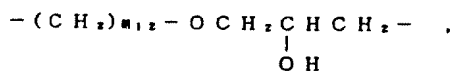
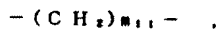
$$40 \leq n_4 + n_5 \leq 1500$$

$$0.002 \leq \frac{n_5}{n_4 + n_5} \leq 0.2$$

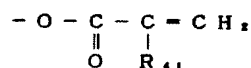
を満足するものであり;

X_2 , A_2 に関して、

X_2 が、

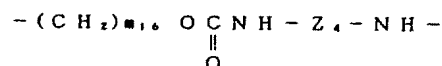


であり、 m_{11} 、 m_{12} 、及び m_{13} は、それぞれ 3 ~ 10 の整数である (ここで、 $m_{14} = 2$ または 3、 $m_{15} = 0$ または 1、 $R_{40} = H$ または CH_3) の、何れかの基であるとき、 A_2 は、



(但し、 $R_{41} = H$ または CH_3) であり、

X_2 が、



であり、 m_{16} は 3 ~ 10 の整数である (ここで、 $m_{17} = 2$ または 3、 $m_{18} = 0$ または 1、 $R_{42} = H$ または CH_3)) であるとき、 A_2 は、



(但し、 $R_{43} = H$ または CH_3) である。

(9) 前記構造式 (II) にて示される化合物が、前記構造式 (I) にて示されるシリコン・オイルとの合計量において、80重量%までの割合において含有されている特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

(10) 前記紫外線硬化性接着剤が、貯蔵安定剤、充填剤及びその他の接着剤用添加剤を、必要に応じて含んでいることを特徴とする特許請求の範囲

図第6項乃至第9項の何れかに記載の接着方法。

(11) 光硬化性シリコン・オイルと光開始剤とを含み、更に必要に応じて光増感剤を含んでなる紫外線硬化性接着剤を用いて、所定の含水性眼用レンズ材料をその支持体に接着、支持せしめる工程と、

かかる支持体による該含水性眼用レンズ材料の支持の下に、該眼用レンズ材料に対して、切削、研磨などの加工或いは必要な処理などを施し、目的とする含水性眼用レンズを形成せしめる工程と、

該形成された眼用レンズを前記支持体から離脱させる工程とを、

含むことを特徴とする含水性眼用レンズの製造方法。

(12) 前記含水性眼用レンズの離脱が、該眼用レンズと支持体との接着物を無極性溶媒にて処理することにより、行なわれる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、紫外線硬化性接着剤及びそれを用いた含水性眼用レンズ材料とその支持体の接着方法並びに含水性眼用レンズの製造方法に係り、特にコンタクトレンズや眼内レンズ等の含水性眼用レンズを製造するに際して、そのような眼用レンズを与える含水性材料 (レンズ素材) を所定の支持体に接着、支持せしめるための技術に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来から、接着剤は、工業用、家庭用等の各種の分野に広く用いられており、例えばコンタクトレンズや眼内レンズの如き眼用レンズの製造において、そのレンズ材料に対する切削や研磨等の加工或いは必要な処理等を施すに際しても、かかる眼用レンズ材料がその支持体に適当な接着剤を介して接着せしめられて、支持されるようになっている。そして、そのような眼用レンズ材料の接着に用いられる接着剤としては、その支持体による支持の下に加工などが施された後に、当該支持体

から脱離（切り離し）されるものであるところから、爾後に脱離させ易いものであることが要請されている。

ところで、特開昭60-125652号公報には、かかるレンズ材料としてのレンズ素材と支持体との接着に熔融ワックスを用いることが明らかにされているが、かかる熔融ワックスは、通常、約60～70℃で熔融するものであり、そのような熔融状態において接着剤として用いられるものであるところから、レンズ材料と支持体との接着作業の終了までに時間がかかり過ぎると、熔融ワックスが最早硬化してしまい、レンズ材料の斜めはり等の問題が惹起される虞があった。

また、その他、レンズ材料とその支持体との接着には、常温硬化型接着剤、シアノアクリレート系接着剤（瞬間接着剤）、或いは二液性接着剤等の接着剤の使用も考えられてはいるが、常温硬化型接着剤では、空気中の水分が触媒となり、硬化を開始するため、上記の熔融ワックスと同様に、接着作業終了までに時間がかかり過ぎると、接着

剤が硬化してしまい、作業上、コントロールが困難である問題があり、またシアノアクリレート系接着剤では、レンズ材料とその支持体が瞬間的に接着せしめられることとなるために、レンズ材料の斜めはり等の問題が惹起され易く、しかもその接着力が強過ぎて、加工や処理を施した後に、レンズ材料を支持体から取り外そうとしても、容易にその取り外しが出来なくなる問題があり、更に二液性接着剤では、二液の混合にて硬化が始まることから、レンズ材料とその支持体の接着作業においてコントロールが困難である等の問題を内在しているのである。

これに加えて、特に含水性の眼内レンズ材料に適用した場合において、かかる材料に接着剤を用いることは、その含水性という性質のために、材料中への接着剤の浸透が強く、完成した光学面を損なう場合が多い問題があった。

（目的）

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その目的とするところ

ろは、紫外線硬化性接着剤及びそれを用いた含水性眼用レンズ材料とその支持体の接着方法並びに含水性眼用レンズの製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的とするところは、コンタクトレンズや眼内レンズ等の含水性眼用レンズの製造に際して、それを与える含水性レンズ材料とその支持体の接着に適用される有用な接着技術を提供することにある。

さらに、本発明の他の異なる目的は、含水性レンズ材料と支持体との接着作業時における斜めはり等の問題の発生を防止するために、瞬間的に硬化せず、また作業性の向上のために、硬化開始時間の制御が可能であり、更にはレンズ材料に影響（損傷）の虞がない、紫外線硬化性接着剤を用いた接着技術を提供することにある。

（解決手段）

そして、本発明の一つは、上記の如き目的を達成するために、光硬化性シリコーン・オイルと光開始剤とを含み、更に必要に応じて光増感剤を含

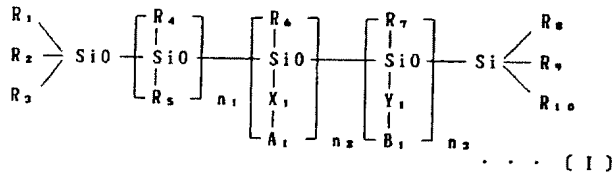
んで構成される紫外線硬化性接着剤を用いることを特徴とするものである。

また、本発明の一つは、含水性眼用レンズ材料に対して切削、研磨等の加工或いは必要な処理等を施すために、該眼用レンズ材料を所定の支持体に接着せしめるに際して、光硬化性シリコーン・オイルと光開始剤とを含み、更に必要に応じて光増感剤を含んでなる紫外線硬化性接着剤を用いて、前記含水性眼用レンズ材料を前記支持体に接着させることを特徴とする含水性眼用レンズ材料とその支持体の接着方法である。

さらに、本発明の他の一つは、（a）光硬化性シリコーン・オイルと光開始剤とを含み、更に必要に応じて光増感剤を含んでなる紫外線硬化性接着剤を用いて、所定の含水性眼用レンズをその支持体に接着、支持せしめる工程と、（b）かかる支持体による該含水性眼用レンズ材料の支持の下に、該含水性眼用レンズ材料に対して切削、研磨等の加工或いは必要な処理等を施し、目的とする含水性眼用レンズを形成せしめる工程と、（c）

その形成された含水性眼用レンズを前記支持体から離脱させる工程とを含むことを特徴とする含水性眼用レンズの製造方法である。

なお、上記の如き本発明において、紫外線硬化性接着剤を構成する主成分たる光硬化性シリコン・オイルは、好ましくは、下記構造式 (I) を有するポリシロキサンである。



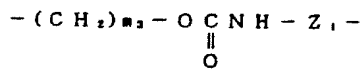
但し、上式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ同一若しくは異なるアルキル基であって、一般に炭素数が4程度以下のものであり； n_1 、 n_2 及び n_3 はそれぞれ正の整数であって、次式：

$$40 \leq n_1 + n_2 + n_3 \leq 1500$$

$$0.04 \leq \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.6$$

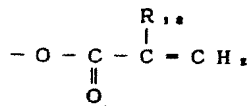
$$0.002 \leq \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.2$$

は、それぞれ、Hまたは CH_3 である)のうちの何れかの基であり、また、 X_1 が、

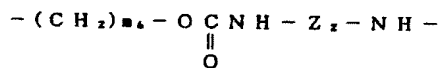


(但し、 Z_1 は $-(\text{CH}_2)_{m_4}-(\text{CH})_{m_5}-$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad R_{17}$

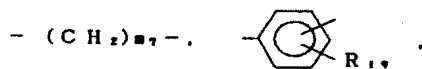
であり、 m_1 は3~10の整数である(ここで、 $m_4=2$ または3、 $m_5=0$ または1、 $R_{17}=H$ または CH_3)のとき、 A_1 は、



(但し、 $R_{18}=H$ または CH_3)であり、更に、 X_1 が、

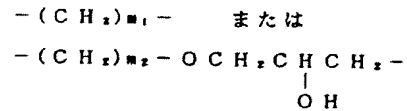


(但し、 m_6 は3~10の整数であり、 Z_2 は、

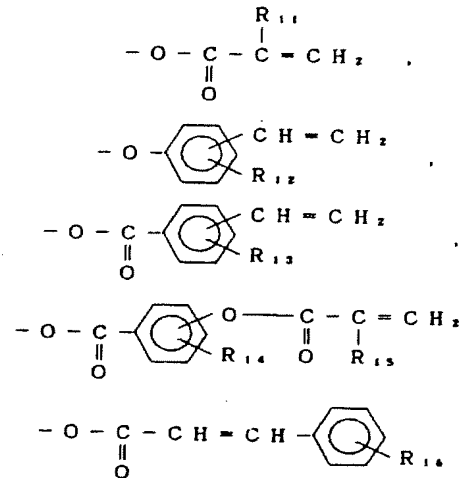


を満足するものであり；

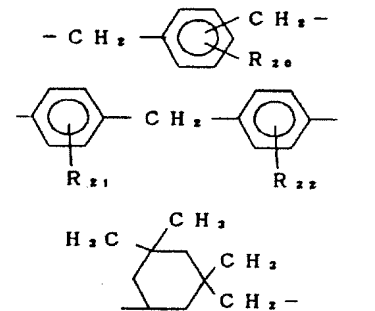
X_1 、 A_1 に関して、 X_1 が、



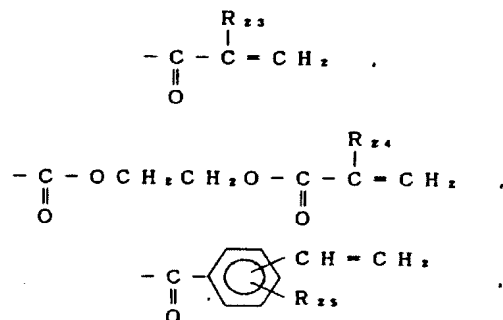
(但し、 m_1 、 $m_2=3\sim 10$ の整数)であるとき、 A_1 は、

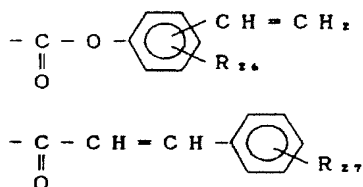


(但し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、及び R_{16}



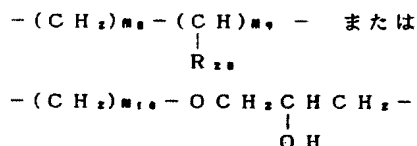
(ここで、 m_7 は2~10の整数であり、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ、Hまたは CH_3 である)の何れかの基である)であるとき、 A_1 は、



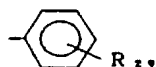


(但し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、及び R_{27} は、それぞれ、Hまたは CH_3 である)の何れかの基であり;

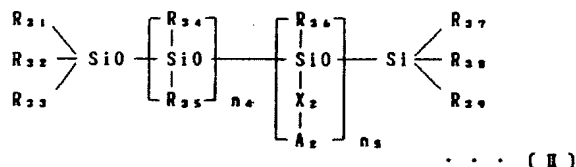
Y_1 は、



(但し、 $m_8 = 1 \sim 8$ の整数、 $m_9 = 0 \sim 3$ の整数、 $m_{10} = 3 \sim 10$ の整数、 $R_{28} = \text{H}$ または CH_3)で示される基であり; B_1 は、次式:



(但し、 R_{29} は、Hまたは CH_3 である)にて示される基である。



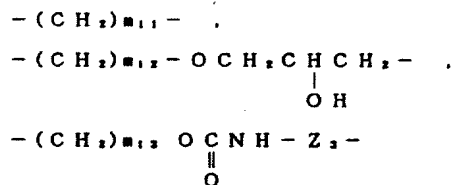
但し、上式中、 $R_{31} \sim R_{39}$ は、それぞれ同一若しくは異なるアルキル基であって、一般に炭素数が4程度以下のものであり; n_4 及び n_5 は、それぞれ正の整数であって、次式:

$$40 \leq n_4 + n_5 \leq 1500$$

$$0.002 \leq \frac{n_5}{n_4 + n_5} \leq 0.2$$

を満足するものであり;

X_2 、 A_2 に関して、 X_2 が、



(但し、 Z_3 は $\text{---(CH}_2\text{)}_{m_{14}}\text{---(CH)}_{m_{15}}\text{---}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}_{40}$)

なお、上記の一般式(I)にて表されるポリシロキサンにおいて、 n_1 、 n_2 及び n_3 は、好ましくは次の式を満足するように選定されることとなる。

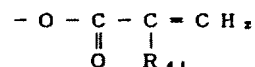
$$70 \leq n_1 + n_2 + n_3 \leq 680$$

$$0.08 \leq \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.2$$

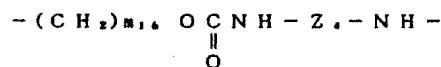
$$0.05 \leq \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} \leq 0.1$$

また、本発明にあっては、かかる構造式(I)にて示されるシリコーン・オイルと共に、下記構造式(II)にて示される化合物(ポリシロキサン)が、接着性コントロール成分として、有利に含有せしめられることとなる。前記構造式(I)中の n_1 、 n_2 、 n_3 の比率を変えることによって調製される、接着性の強いシリコーン・オイルを用いる一方、被接着材料の材質や接着目的に応じて、下記構造式(II)の化合物の適当量を加えて、接着剤全体としての接着の強さをコントロールすることが出来るからである。

であり、 m_{11} 、 m_{12} 、及び m_{13} は、それぞれ3~10の整数である(ここで、 $m_{14} = 2$ または3、 $m_{15} = 0$ または1、 $R_{40} = \text{H}$ または CH_3)の何れかの基であるとき、 A_2 は、

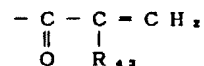


(但し、 $R_{41} = \text{H}$ または CH_3)であり、 X_2 が、



(但し、 Z_4 は $\text{---(CH}_2\text{)}_{m_{17}}\text{---(CH)}_{m_{18}}\text{---}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}_{42}$)

であり、 m_{14} は3~10の整数である(ここで、 $m_{17} = 2$ または3、 $m_{18} = 0$ または1、 $R_{42} = \text{H}$ または CH_3)であるとき、 A_2 は、



(但し、 $R_{43} = \text{H}$ または CH_3)である。

なお、上記の一般式(II)にて表されるポリシロキサンにおいて、 n_4 及び n_5 は、好ましくは次の式を満足するように選定されることとなる。

$$70 \leq n_4 + n_5 \leq 680$$

$$0.05 \leq \frac{n_5}{n_4 + n_5} \leq 0.1$$

さらに、かかる構造式(I)に係るシリコン・オイルと構造式(II)に係る化合物との組成比率としては、一般に、重量基準で、前者の20~100%に対して後者が0~80%となる割合となるように、換言すれば構造式(II)にて示される化合物が、前記構造式(I)にて示されるシリコン・オイルとの合計量において、80%までの割合において配合せしめられることとなる。そして、好ましくは、前記構造式(II)の化合物が20~30%、残余の80~70%が構造式(I)のシリコン・オイルとなるように、両者の配合量が決定されるのである。

なお、かかる本発明に従う紫外線硬化性接着剤は、更に、貯蔵安定剤、充填剤及びその他の接着剤用添加剤を、必要に応じて含んでいるものである。

また、上記の紫外線硬化性接着剤にて所定の支

持体に接着せしめられた含水性の眼用レンズ材料は、それに切削、研磨などの加工或いは必要な処理などが施された後、その支持体から離脱せしめられるに際しては、そのような接着物を無極性溶媒にて処理(例えば、浸漬)して、膨潤せしめることにより、好適に実施されることとなる。

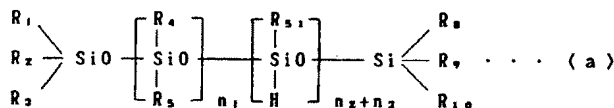
ところで、本発明において含水性の眼用レンズ材料とは、通常、含水性として認識されるすべての材料を意図するものであって、後述する実施例に示される含水率が70~80%程度のものは勿論、30~40%程度の低い含水率のものであっても、或いはそれ以下の含水率のものであっても、本発明の適用は可能である。

(構成の具体的説明)

ところで、かくの如き本発明に従う紫外線硬化性接着剤を構成する光硬化性シリコン・オイルは、光によって重合、硬化して接着機能を発揮するものであって、前記構造式(I)にて示されるものが好適に用いられることとなるが、かかる構造式(I)にて示される光硬化性のシリコン・

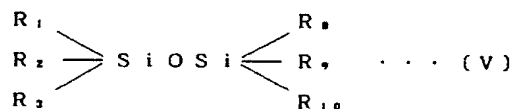
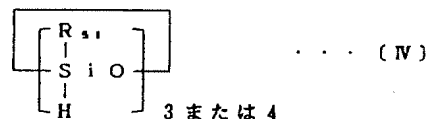
オイルは、例えば、次のようにして合成されるものである。なお、以下の各構造式中の基乃至は記号は、特に断わりのない限り、何れも前記と同様な意味を有するものである。

(1) 中間体(a)の合成



(但し、 R_{51} は前記 R_5 であり、また R_7 でもある)

先ず、下式(III)及び(IV)にて示される2種のシクロシロキサンを開環反応させると共に、その際のストッパとして下式(V)にて示されるジシロキサンを用いることにより、上記中間体(a)を得る。



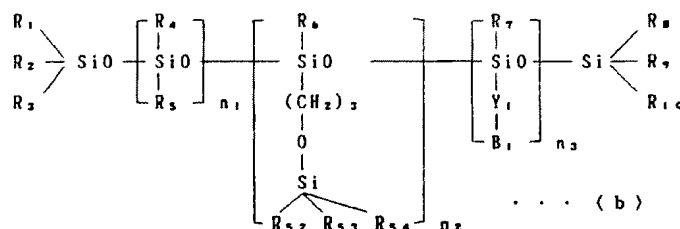
なお、(III)式の化合物としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7, -テトラエチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサンなどがあり、また(IV)式の化合物としては、1, 3, 5, 7-テトラメチルシ



クロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサンなどがあり、更に(V)式の化合物としては、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、1, 3-ジエチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンなどがある。

(2) 中間体(b)の合成

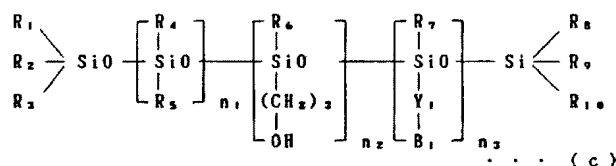
前記中間体(a)と、①重合性二重結合を有する不飽和アルコールのシリル化合物(例えば、アリルオキシトリメチルシラン、アリルオキシトリエチルシランなど)及び②重合性二重結合を有するアルケニル基を備えた芳香族化合物(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、アリールベンゼンなど)との付加反応により、下記中間体(b)を得る。なお、その際、触媒としては白金系触媒が用いられる。



(但し、 R_{52} , R_{53} , R_{54} は、それぞれ同一若しくは異なるアルキル基であって、一般に炭素数4以下のものである)

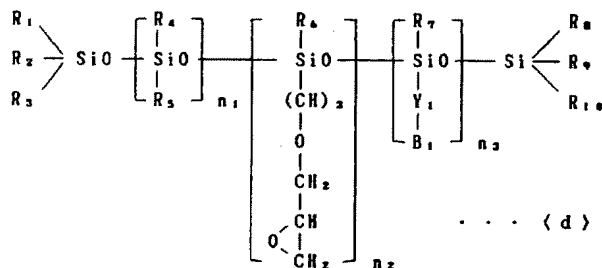
(3) 中間体(c)の合成

前記中間体(b)において、そのペンダントのシリルエーテル基を加水分解することにより、下記中間体(c)を得る。



(4) 中間体(d)の合成

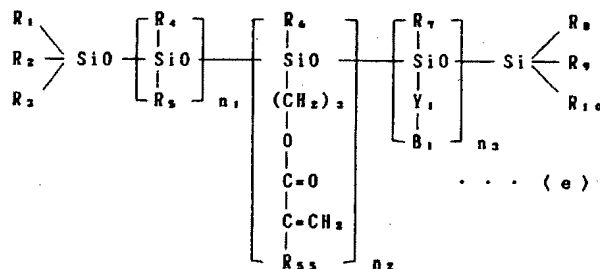
前記中間体(a)と、①アリルグリシジルエーテル及び②重合性二重結合を有するアルケニル基を備えた芳香族化合物(例えば、 α -メチルスチレン、アリールベンゼンなど)との反応により、下記中間体(d)を得る。



(5) ポリシロキサン(e)-シリコーン・オイル(I)の合成

前記中間体(c)と、①酸クロリド(例えばメタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリドなど)、若しくは②酸無水物(例えば、メタクリル酸無水物、アクリル酸無水物など)との反応

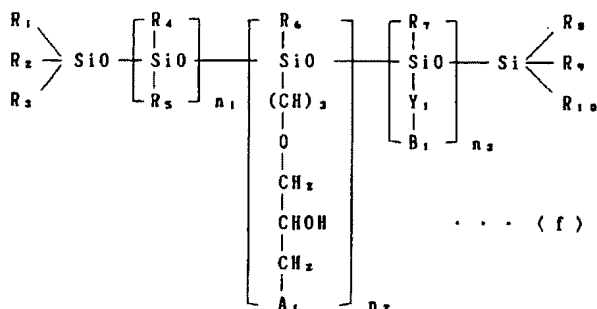
により、目的とする下記ポリシロキサン(e)を得ることが出来る。



(但し、 R_{55} は水素またはメチル基である)

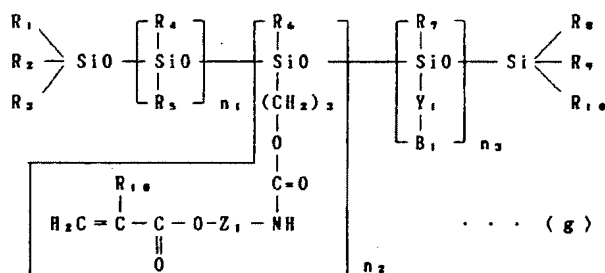
(6) ポリシロキサン(f)-シリコーン・オイル(I)の合成

前記中間体(d)と、①重合性二重結合を有する不飽和カルボン酸(例えば、メタクリル酸、アクリル酸、カルボキシルスチレン、ケイ皮酸ビニルなど)或いは②重合性二重結合を有し且つフェノール性OHを有する化合物(例えば、ヒドロキシスチレンなど)との反応により、下記ポリシロキサン(f)を得ることが出来る。



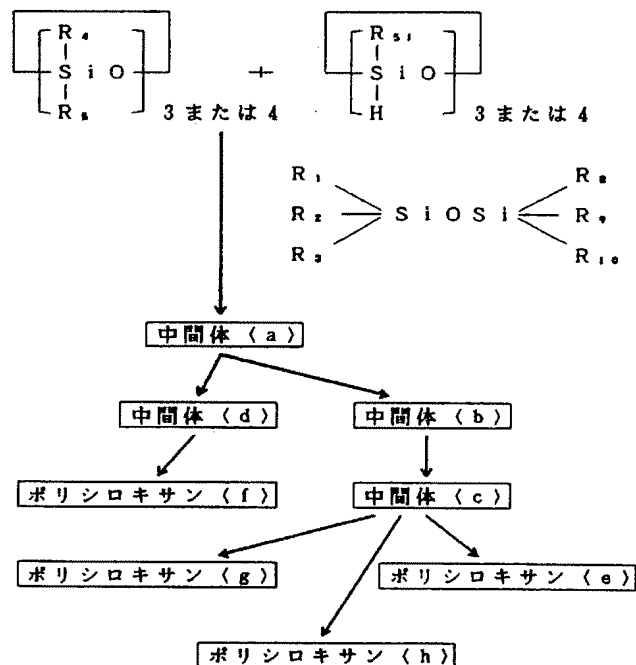
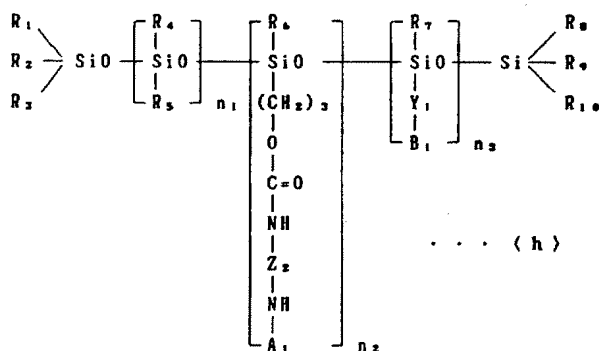
(7) ポリシロキサン (g) - シリコーン・オイル (I) の合成

前記中間体 (c) と、イソシアネート基及び重合性二重結合を有する化合物（例えば、2-イソシアネートエチルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、3-イソシアネートプロピルアクリレート、3-イソシアネートプロピルメタクリレート、1-メチル-2-イソシアネートエチルアクリレート、1-メチル-2-イソシアネートエチルメタクリレートなど）との反応により、下記ポリシロキサ



前記中間体(c)と、①ジイソシアネート(例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなど)、②OH基若しくはCOOH基と重合性二重結合とを有する化合物(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシスチレン、カルボキシスチレン、ケイ皮酸ビニルなど)との反応により、

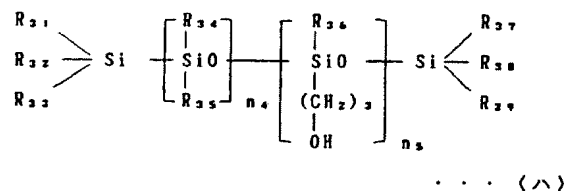
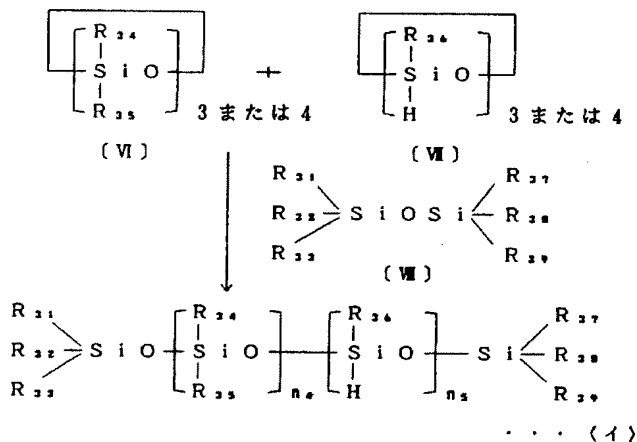
下記ポリシロキサン (h) を得ることが出来る。



また、本発明において好適に配合せしめられる、接着性コントロール成分としての前記(Ⅱ)式の化合物にあっても、上記と同様にして合成することが可能である。

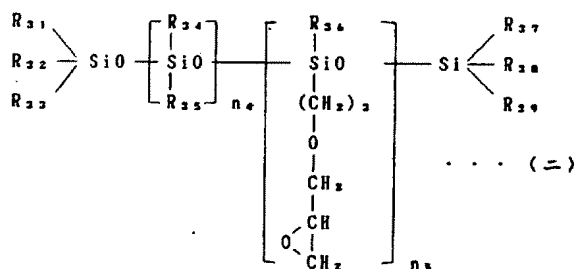
(1) 中間体(イ)の合成

前記中間体(Ⅰ)の合成手段と同様にして、下式(VI)、(VII)で示される2種のシクロシロキサンと下式(VIII)にて示されるジシロキサン(ストッパ)を用いて、中間体(イ)を得る。



(4) 中間体(ニ)の合成

前記中間体(イ)とアリルグリシジルエーテルとの反応により、下記中間体(ニ)を得る。

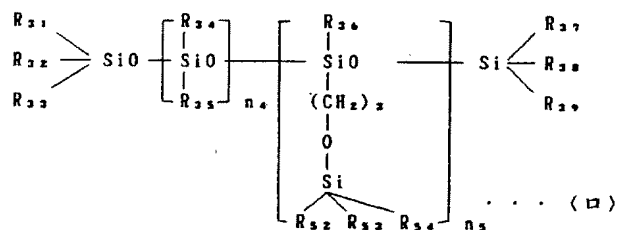


(5) ポリシロキサン(ホ)ー化合物(Ⅱ)の合成

前記中間体(ハ)と、①酸クロリド(例えば、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリドな

(2) 中間体(ロ)の合成

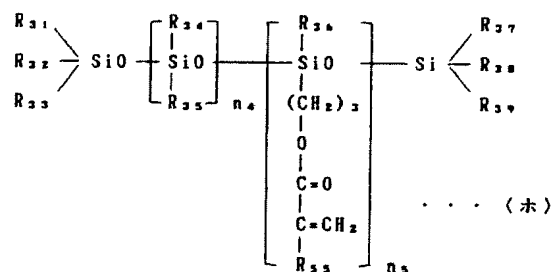
前記中間体(イ)と、重合可能な二重結合を有する不飽和アルコールのシリル化物(例えば、アリルオキシトリメチルシラン、アリルオキシトリエチルシランなど)との付加反応により、下記中間体(ロ)を得る。なお、触媒としては、白金系触媒を用いる。



(3) 中間体(ハ)の合成

前記中間体(ロ)を用いて、そのペンダントのシリルエーテルを加水分解反応にて除去することにより、下記中間体(ハ)を得る。

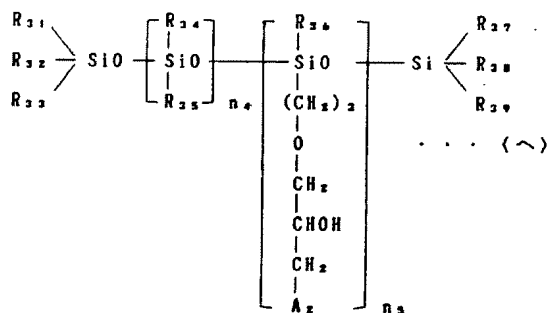
ど)若しくは②酸無水物(例えば、メタクリル酸無水物、アクリル酸無水物など)との反応により、下記ポリシロキサン(ホ)を得る。



(6) ポリシロキサン(ヘ)ー化合物(Ⅱ)の合成

前記中間体(ニ)と、重合性の二重結合を有するカルボン酸(例えば、メタクリル酸、アクリル酸など)との反応により、下記ポリシロキサン(ヘ)を得る。

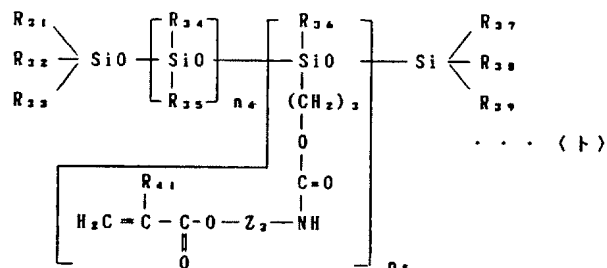




(7) ポリシロキサン (ト) - 化合物 (II) の合成

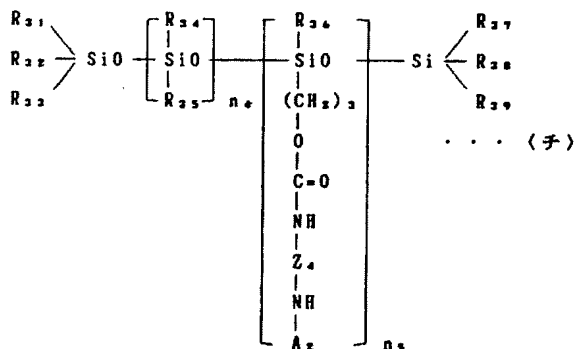
前記中間体 (ハ) と、イソシアネート基と重合性の二重結合を有する化合物 (例えば、2-イソシアネートエチルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、3-イソシアネートプロピルアクリレート、3-イソシアネートプロピルメタクリレート、1-メチル-2-イソシアネートエチルアクリレート、1-メチル-2-イソシアネートエチルメタクリレートなど) との反応により、下記ポリシロキサン

ン (ト) を得る。

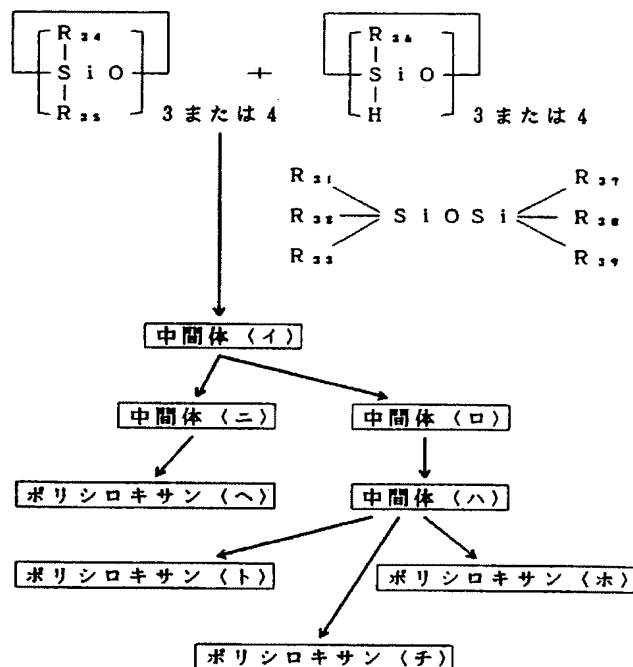


(8) ポリシロキサン (チ) - 化合物 (II) の合成

前記中間体 (ハ) と、①ジイソシアネート (例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど) 及び②OH基若しくはCOOH基と重合性二重結合を有する化合物 (例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなど) との反応により、下記ポリシロキサン (チ) を得る。



従って、かくの如き本発明にて接着性コントロール成分として好適に用いられる前記構造式 (II) にて示される化合物 [ポリシロキサン (ホ) ~ (チ)] の合成経路は、次のようになるのである。



ところで、本発明に従う紫外線硬化性接着剤には、その構成成分である光硬化性シリコーン・オイル〔I〕、更にはそのようなシリコーン・オイルと共に、前記一般式〔II〕にて示される接着性コントロールシリコーン成分を反応、硬化せしめるために、適当な光開始剤の1種若しくは2種以上が含有せしめられることとなる。この光開始剤は、紫外線を吸収して硬化（重合）反応を開始させるもので、一般に300～450nm程度の紫外線領域に吸収を持っているものであり、例えば1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノン、ジ及びトリクロロアセトフェノン、ジアルコキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-ジアルキルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、

4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；ベンジル；ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾイン類；ベンジルジメチルケタール；ベンゾイルベンゾエート； α -アシロキシムエステル類；テトラメチルチウラムモノサルファイド；チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、ジエチルチオキサソソ等のチオキサソソ類；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等のパーオキシド類；ベンゾイルジエトキシホスフィンオキシド、トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等を挙げる事が出来、それらの1種若しくは2種以上が組み合わされて用いられることとなる。

このなかでも、ベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アゾビスイソブチロニトリル等から選ばれた1種若しくは2種以上の化合物が、光開始剤として有利に用いられることとなる。

また、かくの如き光開始剤は、一般に、紫外線

硬化性接着剤中に存在する光硬化性シリコーン・オイル〔I〕量に対して、重量で、0.1～10%程度の割合において、好ましくは0.5～2%程度の割合において含有せしめられることとなる。この場合において、光開始剤の使用量が0.1重量%未満となると、接着剤の硬化に際して、その硬化時間がかかり過ぎようになり、また10重量%を超えるような使用量にあっては、硬化反応において、その添加量に見合う硬化を期待することが出来ないところから、その経済性が低下することとなる。

そしてまた、このような光開始剤と共に、本発明にあっては、更に必要に応じて光増感剤を用いることも可能である。この増感剤は、単独では紫外線照射によって活性化はしないが、光開始剤と一緒に使用されると、光開始剤単独より優れた効果を発揮するものである。そのような光増感剤としては、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類や、トリ-n-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、s-ベン

ジリソチウロニウム-p-トルエンスルフィネート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等がある。

さらに、本発明に従う紫外線硬化性接着剤にあっては、上述した配合成分の他にも、必要に応じて、貯蔵安定剤、充填剤及びその他の接着剤用添加剤、例えば顔料、不活性有機ポリマー、レベリング剤、チキソトロップ性付与剤、熱重合禁止剤、溶剤等を含むことが出来る。

そして、このような配合成分を配合せしめて成る紫外線硬化性接着剤は、それにて目的とする被接着体を接着せしめた状態において、紫外線が照射されることにより、選択された任意の時期に硬化反応が開始され得て、かかる被接着体の接着が行なわれることとなるのである。この紫外線照射は、一般に、露光器にて照射することにより行なわれることとなるが、その露光器としては波長が約200～450nmで約20秒～10分間照射せしめられ、それによって接着剤が硬化せしめられることにより、接着が実現するのである。なお、

具体的には、そのような露光器としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等がある。

ところで、かくの如き紫外線硬化性接着剤は、含水性眼用レンズ材料に対して切削、研磨等の加工、或いは必要な処理等を施すに際して、かかる含水性眼用レンズ材料を所定の支持体に接着せしめるための接着剤として有利に用いられ得るものである。

例えば、第1図に示されるように、ブロック状の眼用レンズ材料1の上に上記した紫外線硬化性接着剤2を数滴垂らした状態で、含水性レンズ材料1と同じ曲率を有する支持体3を合わせ、そしてその状態で露光器にて紫外線照射を行なうことにより、それらレンズ材料1と支持体3との間に介在せしめた紫外線硬化接着剤2を硬化せしめ、以てそれらの間の有効な接着が図られ得るのである。そして、かかる紫外線硬化接着剤2が十分に硬化した状態で、支持体3をスピンドル4に取り付け、バイト6にて通常の切削や研磨等の加工が施されたり、或いは他の必要な処理等が施されて、

目的とする眼用レンズが製造されるのである。なお、接着剤2を硬化せしめるための紫外線照射は、レンズ材料1側から行なってもよく、また支持体3側より行なっても良いが、後者の支持体3側より照射を行なう場合にあっては、かかる支持体3は無色透明であるものが好ましい。

また、このようにして切削、研磨等の加工や必要な処理等が施されて、支持体3上に目的とする含水性眼用レンズが形成されると、支持体3はスピンドル4から取り外され、そしてその支持体3から目的とする含水性眼用レンズ5が脱離せしめられるのである。なお、このスピンドル4からの含水性眼用レンズ5の脱離は、一般に無極性溶媒中に浸漬することにより行なわれるものであり、通常、約20秒～10分間程度浸漬することにより、有利に脱離せしめられることとなる。また、その脱離に際しての溶媒の温度としては常温～45℃程度の温度が採用され、更に必要に応じて超音波発振器を併用してもよい。無極性溶媒としては、ベンジン、n-ヘキサン、フレオン、ヘキサ

メチルジシロキサン、ベンゼン、トルエン等が挙げられ、好ましくはベンジン、n-ヘキサン、フレオン等が挙げられる。

(実施例)

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明がそのような記載によって何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。

また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

なお、以下の実施例中の部及び百分率は、特に断わりのない限り、何れも重量基準によって示されるものである。

光硬化性シリコン・オイル(1)の合成例1

1) 中間体(a)の合成

先ず、ヘキサメチルジシロキサンの0.32g

を秤取し、次いでオクタメチルテトラシロキサン2.97g及び1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン6.0gを秤取して、それぞれフラスコ内に添加した後、更に濃硫酸5mlを加え、30℃の温度で24時間攪拌下に反応を行なった。その後、その粘調となった反応生成液にn-ヘキサン3mlを加えて希釈し、1%水酸化ナトリウム水溶液をかかる反応希釈溶液の3倍量において用いて洗浄を行なった。次いで、かかる洗浄操作の収量したn-ヘキサン溶液に、無水硫酸ナトリウムを添加して、一夜脱水乾燥操作を施し、更にその後、最終的には真空ポンプを用いて完全な脱溶媒(n-ヘキサン)を行なうことにより、目的とする中間体(a)である、 $R_1 \sim R_5$, $R_6 \sim R_{10}$, $R_{11} \sim R_{14}$, $n_1 = 400 \sim 600$, $n_2 + n_3 = 100 \sim 150$ であるポリシロキサン(1)を、収量: 2.88gで得た。

2) 中間体(d)の合成

先ず、アリルグリシジルエーテル1.14g及

びα-メチルスチレン118gを3つ口フラスコに収容し、更に触媒として、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の1gをイソプロパノール30mlに溶解したものを4~5滴取り、そしてそれよりイソプロパノールを除去して、フラスコ内のアリルグリシジルエーテルとα-メチルスチレンの混合液に溶解せしめた。

次いで、かかるフラスコの1つの口に滴下ロートを取り付け、そこへ前記ポリシロキサン(1)の200gを収容した後、フラスコ内の温度を60~80℃に上昇せしめ、窒素ガスを吹き込みつつ、2時間を要してポリシロキサン(1)の滴下を行なった。更に、かかる滴下の終了の後、フラスコ内の温度を100℃まで上昇させ、攪拌しつつ3時間加熱を続けることにより、反応を行なった。その後、得られた反応生成液より、過剰のアリルグリシジルエーテル及びα-メチルスチレンをエバポレータにて除去し、その残液にn-ヘキサン4.5ℓを加えて希釈し、それをその3倍量の精製水を用いて洗浄

した。その後、かかる洗浄したn-ヘキサン溶液に硫酸ソーダを加えて脱水乾燥を施した。更に、その後、かかる脱水乾燥用の硫酸ナトリウムをn-ヘキサン溶液から濾取、除去後、n-ヘキサンをエバポレータにて除去することにより脱溶媒を行ない、最終的には真空ポンプを用いて完全に脱溶媒を行なうことにより、目的とする中間体(d)である $R_1 \sim R_{10} = -CH_3$, $Y_1 = -CH_2CH(CH_3)-$, $B_1 =$ フェニル基, $n_1 = 400 \sim 600$, $n_2 = 50 \sim 75$, $n_3 = 50 \sim 75$ のポリシロキサン(2)を、収量: 196gで得た。

3) ポリシロキサン(f)の合成

上記で得られたポリシロキサン(2)を用い、その180gを秤取し、ジムロートと温度計を取り付けた200mlの3つ口フラスコに収容し、更にそのフラスコ内にメタクリル酸を160g加え、125℃の温度にて2時間加熱攪拌を続けることにより反応を行なわしめた。

かくして得られた反応生成液に6ℓのn-ヘ

キサンを加え、これを、その3倍量に当たる1%水酸化ナトリウム水溶液にて洗浄し、更に引き続いて、同様に精製水にて洗浄した後、多量の無水硫酸ナトリウムを加えて、一夜放置し、脱水乾燥を行なった。

そして、かかる脱水操作の後、硫酸ナトリウムを濾取、除去してから、n-ヘキサンをエバポレータにて脱溶媒し、更に、最終的には、真空ポンプを用いて完全に脱溶媒を行なうことにより、目的とするポリシロキサン(f)である $R_1 \sim R_{10} = -CH_3$, $B_1 =$ フェニル基, $A_1 = -CH_2=C(CH_3)-COO-$, $Y_1 = -CH_2CH(CH_3)-$, $n_1 = 400 \sim 600$, $n_2 = 50 \sim 75$, $n_3 = 50 \sim 75$ のポリシロキサン(3)を、収量: 172gにて得た。

光硬化性シリコーン・オイル(I)合成例2

1) 中間体(a)の合成

先ず、ヘキサメチルジシロキサンの0.32gを秤取し、次いでオクメタチルテトラシロキサン260g及び1, 3, 5, 7-テトラメチル

シクロテトラシロキサン80gを秤取して、それぞれ、フラスコ内に添加した後、更に濃硫酸5mlを加え、30℃の温度で24時間攪拌下に反応を行なった。その後、その粘調となった反応生成液にn-ヘキサン3ℓを加えて希釈し、1%水酸化ナトリウム水溶液を、かかる反応希釈溶液の3倍量において用いて、洗浄を行なった。次いで、かかる洗浄操作の終了したn-ヘキサン溶液に、無水硫酸ナトリウムを添加して、一夜脱水乾燥操作を施し、更にその後、最終的には真空ポンプを用いて完全な脱溶媒(n-ヘキサン)を行なうことにより、目的とする中間体(a)である $R_1 \sim R_5$, $R_6 \sim R_{10}$, $R_{11} = -CH_3$, $n_1 = 350 \sim 530$, $n_2 + n_3 = 130 \sim 200$ であるポリシロキサン(4)を、収量: 256gで得た。

2) 中間体(b)の合成

トリメチルシリルオキシアリル65g及びアリルベンゼン236gを3つ口フラスコに収容し、更に触媒として $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の

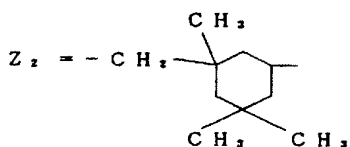
1 g をイソプロパノール 30 ml に溶解したものを 4~5 滴取り、そのイソプロパノールを除去して、フラスコ内のトリメチルシリルオキシアリルとアリルベンゼンの混合液に溶解せしめた。そして、かかるフラスコの 1 つの口に滴下ロートを取り付け、そこで前記ポリシロキサン (4) の 200 g を収容し、そしてフラスコ内の温度を 60~80℃ に上昇せしめて、窒素ガスを吹き込みつつ、2 時間 30 分かけて滴下を行なった。そして、かかる滴下の収量後、フラスコ内の温度を 100℃ まで上昇させて、3 時間加熱攪拌を続けることにより、反応を行なわしめた。

かくして得られた反応生成液より過剰のトリメチルシリルオキシアリル及びアリルベンゼンを除去した後、残液に n-ヘキサン 4 l を加えて希釈し、精製水で洗浄せしめた後、その洗浄された n-ヘキサン溶液に無水硫酸ナトリウムを加えて、脱水乾燥を施した。その後、かかる硫酸ナトリウムを除去し、更に脱溶媒を行なう

4) ポリシロキサン (h) の合成

上記で得られたポリシロキサン (6) の 70 g を秤取し、それを 3 口フラスコ内に収容し、更に塩化メチレン 70 ml を加えた後、イソホロンジイソシアネートの 22 g をジブチル錫ジラウレーートの 0.02 g と共に添加し、窒素雰囲気下において 50℃ の温度で 8 時間攪拌を続け、更にその後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 40 g を加えて 3 時間攪拌を続け、反応を行なわしめた。

かくして得られた反応生成物を塩化メチレンの 1 l にて希釈し、精製水を用いて水洗した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水乾燥し、更にエバポレータにて脱溶媒を行なうことにより、目的とするポリシロキサン (h) である、 $R_1 \sim R_{10} = -CH_3$ 、



ことにより、目的とする中間体 (b) である、 $R_1 \sim R_{10} = -CH_3$ 、 $R_{12} \sim R_{14} = -CH_3$ 、 $Y_1 = -(CH_2)_3-$ 、 $B_1 =$ フェニル基、 $n_1 = 350 \sim 530$ 、 $n_2 = 20 \sim 32$ 、 $n_3 = 108 \sim 168$ のポリシロキサン (5) を、208 g の収量において得た。

3) 中間体 (c) の合成

上記で得られたポリシロキサン (5) を用い、その 100 g を計り取り、クロロホルム 1000 ml で希釈し、それに 5% 塩酸 2000 ml を加えて、室温で 24 時間攪拌せしめることにより、加水分解反応を行なわしめ、その後、クロロホルム溶液を 1% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、その後、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥後、脱溶媒を行なうことにより、目的とする中間体 (c) である、 $R_1 \sim R_{10} = -CH_3$ 、 $Y_1 = -(CH_2)_3-$ 、 $B_1 =$ フェニル基、 $n_1 = 350 \sim 530$ 、 $n_2 = 20 \sim 32$ 、 $n_3 = 108 \sim 168$ のポリシロキサン (6) を、収量：78 g において得た。

$Y_1 = -(CH_2)_3-$ 、 $B_1 =$ フェニル基、 $A_1 = -CH_2-C(CH_3)(COO-CH_2CH_2OCO-)$ 、 $n_1 = 350 \sim 530$ 、 $n_2 = 20 \sim 32$ 、 $n_3 = 108 \sim 168$ のポリシロキサン (7) を、収量：68 g で得た。

化合物 (II) の合成例 1

1) 中間体 (イ) の合成

先ず、ヘキサメチルジシロキサンの 0.32 g を秤取し、次いでオクメタチルトetraシロキサン 308 g 及び 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 30 g を秤取して、それぞれ、フラスコ内に添加した後、更に濃硫酸 5 ml を加え、30℃ の温度で 24 時間攪拌下に反応を行なった。その後、その粘調となった反応生成液に n-ヘキサン 3 l を加えて希釈し、1% 水酸化ナトリウム水溶液を、かかる反応希釈溶液の 3 倍量において用いて、洗浄を行なった。次いで、かかる洗浄操作の収量した n-ヘキサン溶液に、無水硫酸ナトリウムを添加して、一夜脱水乾燥操作を施し、更にその後、最終的

には真空ポンプを用いて完全な脱溶媒（*n*-ヘキサン）を行なうことにより、目的とする中間体（イ）である、 $R_{21} \sim R_{29} = -CH_3$, $n_4 = 410 \sim 630$, $n_5 = 45 \sim 75$ のポリシロキサン（11）を、収量：276gで得た。

2) 中間体（ロ）の合成

トリメチルシリルオキシアリル29gを3つ口フラスコに収容し、触媒として、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の1gをイソプロパノール30mlに溶解したものを4～5滴取り、そのイソプロパノール部分を除去して、先のフラスコ中のトリメチルシリルオキシアリルに溶解せしめた。

次いで、フラスコの1つの口に滴下ロートを取り付け、そこへ前記ポリシロキサン（11）の200gを収容し、フラスコ内の温度を60～80℃に上昇せしめて、窒素ガスを吹き込みつつ、2時間30分かけて滴下を行なった。そして、その滴下の終了後、フラスコ内の温度を100℃まで上昇せしめ、3時間加熱攪拌を続けることにより反応を行なった。

行なうことにより、目的とする中間体（ハ）である、 $R_{21} \sim R_{29} = -CH_3$, $n_4 = 410 \sim 630$, $n_5 = 45 \sim 75$ のポリシロキサン（13）を、収量：76gで得た。

4) ポリシロキサン（ホ）の合成

上記で合成したポリシロキサン（13）を50g秤取し、それを3つ口フラスコに収容して、トルエンの160mlに希釈し、そこへトリエチルアミン33gを加えた。そして、かかるフラスコの1つの口に滴下ロートを取り付け、そこからメタクリル酸クロリドの35gを、1時間30分を要して、常温で攪拌しながら滴下した。そして、その滴下後2時間攪拌を続け、反応を進行せしめた。

その後、反応生成液からトリエチルアミンの塩酸塩を除去し、更に2ℓの精製水で洗浄を行ない、その後、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥操作を施した。

そして、かかる脱水操作の後、硫酸ナトリウムを除去し、脱溶媒（トルエンの除去）を行な

かくして得られた反応生成液より過剰のトリメチルシリルオキシアリルを除去し、その残液に*n*-ヘキサン4ℓを加えて希釈し、更に精製水にて洗浄を行なった。そして、この洗浄した*n*-ヘキサン溶液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥を行ない、その後、硫酸ナトリウムを除去し、脱溶媒を行なうことにより、目的とする中間体（ロ）である、 $R_{21} \sim R_{29}$, $R_{32} \sim R_{34} = -CH_3$, $n_4 = 410 \sim 630$, $n_5 = 45 \sim 75$ のポリシロキサン（12）を、収量：196gにおいて得た。

3) 中間体（ハ）の合成

先に合成したポリシロキサン（12）を100g秤取し、それをクロロホルム1000mlで希釈し、そこに5%塩酸水溶液2000mlを加えて、室温で24時間攪拌せしめることにより、加水分解反応を進行せしめた後、得られた反応生成液（クロロホルム溶液）を1%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、更にその後、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、脱溶媒を

うことにより、目的とするポリシロキサン（ホ）である、 $R_{21} \sim R_{29}$, $R_{32} = -CH_3$, $n_4 = 410 \sim 630$, $n_5 = 45 \sim 75$ のポリシロキサン（14）を、収量：56gにおいて得た。

化合物（Ⅱ）の合成例2

1) ポリシロキサン（ト）の合成

先に合成したポリシロキサン（13）の50gを塩化メチレンの25gに溶解し、そこへ2-イソシアネートエチルメタクリレートの7.6gを加え、窒素雰囲気下において、30℃の温度で8時間攪拌を続けることにより、反応を完結せしめた。

かかる反応の後、得られた反応生成液に1ℓの塩化メチレンを加えて希釈し、そしてそれをその3倍量の精製水を用いて洗浄した。次いで、かかる洗浄の後、塩化メチレン希釈液に無水硫酸ナトリウムを添加して、脱水乾燥操作を施した。

そして、かかる脱水乾燥操作の終了後、硫酸ナトリウムを除去し、更に脱溶媒を行なうこと

により、目的とするポリシロキサン (ト) である、 $R_{31} \sim R_{34}$, $R_{41} = -CH_3$, $Z = -CH_2CH_2-$, $n_4 = 410 \sim 630$, $n_5 = 45 \sim 75$ のポリシロキサン (15) の 48 g を得た。

実施例 1

前記合成例で得られたポリシロキサン (3) の 100 部に対して、光開始剤としての 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンの 2 部を加えたものを、接着剤として用いた。

さて、内面を完成させた含水性コンタクトレンズ用のレンズブロック (含水性であるが、この時点では非含水材料) の内面に、かかる接着剤を 3 μ l 滴下し、その上にレンズブロックと略同じ曲率の支持体を載せた。そして、その後、水銀ランプの下において紫外線照射を 30 秒間施すことにより、かかる接着剤を硬化せしめて、レンズブロック (含水時、含水率 70%) と支持体とを接着せしめ、次いでその接着物をスピンドルに取り付

ら取り出すと、支持体と加工済のレンズブロック (レンズ製品) とは完全に離脱していた。また、レンズ面は滑らかであった。

実施例 3

実施例 1 で得られた紫外線硬化性接着剤を用いて、実施例 1 と同様にして、レンズブロックを支持体に接着せしめ、そして切削・研磨加工を施したところ、レンズブロック (含水時、含水率 80%) の切削・研磨操作を問題なく行なうことが出来た。

また、実施例 1 と同様に、n-ヘキサンに浸漬処理して、支持体からのレンズの脱離を行なったところ、何等問題なく、切削・研磨加工にて形成されたレンズを離脱せしめることが出来た。なお、レンズ面は滑らかであった。

実施例 4

内面を完成したレンズブロック (含水時、含水率 70%) とガラス板との間に、実施例 1 で得られた紫外線硬化性接着剤を介在せしめ、ブラックライトを 5 分間照射することにより、それらを接

けて、切削・研磨したところ、そのような加工操作は何等問題なく実施され得て、用いられた接着剤が十分な接着力を有していることが認められた。

また、このようにしてレンズブロックを切削・研磨して形成されたレンズが接着されてなる支持体をベンジン中において 10 分間浸漬処理することにより、レンズは支持体から完全に離脱して、分離された状態となることが認められた。かくして得られたレンズの表面をルーベ (倍率: 10 倍) で検査したところ、滑らかで、接着剤及びベンジンによる影響は何等認められなかった。

実施例 2

実施例 1 で得られた紫外線硬化性接着剤を用いて、実施例 1 と同様にして (但し、紫外線照射時間は 1 分間)、所定の支持体にレンズブロックを接着せしめ、切削・研磨したところ、その加工は問題なく行なうことが出来た。

また、かかる加工の後、レンズブロックと支持体との接着物を、フレオン (商品名: 弗化炭化水素) 中に 10 分間浸漬処理した後、その処理槽か

着せしめた。そして、そのレンズブロックの内面曲率を接着前と硬化接着後に測定したところ、下表の通りであり、接着によって、内面曲率が実質的に何等の影響をも受けるものでないことが明らかとなった。

No.	内 面 曲 率 (mm)		
	接着前	接着後	差
1	5.85	5.86	+0.01
2	5.87	5.86	-0.01
3	5.86	5.86	0

実施例 5 ~ 21

実施例 5 ~ 12 においては、光硬化性シリコン・オイル (I) であるポリシロキサン (3) と、接着性コントロール用の化合物 (II) であるポリシロキサン (14) 若しくは (15) との組合せからなる接着剤を調製し、試験を行なった。なお、試験は、実施例 1 と同様のやり方で行なった。

接着性の評価に関して、加工作業に対して支障のない接着性を有する場合は、「良好」、接着性

がいく分不足と見られる場合は、「やや弱い」と記した。

また、脱離性に関しては、接着させて切削加工を行なったレンズと支持体とを、ベンジンに浸漬させ脱離時間を測定した（数値は切り上げて記す）。

また、実施例13では、光硬化性シリコーン・オイル（I）であるポリシロキサン（7）について、同様に試験を行ない、更に実施例14～21では、ポリシロキサン（7）と化合物（II）であるポリシロキサン（14）若しくは（15）との組合せについて、試験を行なった。

なお、光開始剤としては、実施例1と同様に、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンを用いた。

各実施例の結果を下表に示すが、その結果より明らかのように、2種のポリシロキサン（I）と（II）の組合せによって接着性のコントロールが容易となることが認められる。

実施例	ポリシロキサン（I） 種類	ポリシロキサン（II） 種類	ポリシロキサン（II） %	光開始剤の （I）+（II） に対する%	接着性	脱離時間 （分）
5	(3)	90	(14)	10	良好	7
6	(3)	70	(14)	30	"	7
7	(3)	50	(14)	50	"	5
8	(3)	30	(14)	70	やや弱い	2
9	(3)	90	(15)	10	良好	9
10	(3)	70	(15)	30	"	8
11	(3)	50	(15)	50	"	5
12	(3)	30	(15)	70	やや弱い	2
13	(7)	100	—	—	良好	15
14	(7)	90	(14)	10	"	12
15	(7)	70	(14)	30	"	9
16	(7)	50	(14)	50	"	7
17	(7)	30	(14)	70	"	4
18	(7)	90	(15)	10	"	14
19	(7)	70	(15)	30	"	10
20	(7)	50	(15)	50	"	8
21	(7)	30	(15)	70	"	5

比較例 1

市販のシアノアクリレート系接着剤：アロンアルファ#102（東亜合成化学工業株式会社製）を用いて、それを、含水性レンズブロック（この時点では非含水材料）の内面に3μl滴下し、その上にレンズブロックと略同じ曲率の支持体を載せたところ、速やかに接着が行なわれ、切削・研磨の加工作業も可能であった。

しかし、加工の後、レンズを支持体から離脱させようと試みたが、レンズを破損させることなく、離脱させることは困難であった。

比較例 2

市販の光硬化型接着剤：スリーボンド3001（スリーボンド株式会社製）を用いて、実施例1と同様なやり方で、含水性レンズブロック（この時点では、非含水材料）と支持体とをセットし、紫外線照射して、接着を行なった。

このものは、強く接着していたが、側面から接着面を観察したところ、接着剤がレンズブロック内部に浸透しており、光学面の損傷が認められた。

比較例 3

市販の光硬化型接着剤：FMD-11（変性ウレタンアクリレート系；日本ロックタイト株式会社製）を用いて、実施例1と同様なやり方で、含水性レンズブロック（この時点では非含水材料）と支持体とをセットし、紫外線照射して接着を行なった。

その結果、レンズブロックと支持体とは強く接着していたが、側面からの観察により、接着剤のレンズブロック内部への浸透が見られ、光学面が損傷していることが認められた。

（発明の効果）

以上の説明から明らかなように、本発明に従う紫外線硬化性接着剤は、含水性コンタクトレンズや眼内レンズ等の含水性眼用レンズを製造するために、そのレンズ材料に対して切削・研磨等の加工或いは必要な他の処理等を施すに際して、そのような眼用レンズと支持体との接着を有利に行ない得る接着剤として極めて有用なものであり、特に（a）含水性レンズの規格（ベースカーブ、パ

ワー)、レンズ面及び含水性レンズ材に影響を与えない、(b)瞬間的に硬化接着しないため、含水性レンズ材料と支持体との接合作業時の斜めはりが有利に防止される、(c)切削・研磨等の加工を施し得る接着力を有しており、また脱離が容易で、その脱離時においても実質的に含水性レンズに影響をもたらさない、(d)接着剤硬化開始時間の制御が可能であるために、作業性が向上する、等の各種の優れた効果を享受し得るのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に従う工程の一例を示す説明図である。

- 1 : 含水性眼用レンズ材料
- 2 : 紫外線硬化性接着剤
- 3 : 支持体
- 4 : スピンドル
- 5 : 含水性眼用レンズ
- 6 : バイト

出願人 株式会社 メニコン

代理人 弁理士 中 島 三千雄

(ほか2名)



第1図

